石灰質土壤聚積磷素之有效性研究[1]

李子純　吳懷國　陳桂暖[2]

摘　要

本研究目的為明瞭磷肥在石灰質土壤中之有效性及無機磷型態的經時變化，聚積於本省石灰質土壤中磷肥的型態及其有效性，有機物對累積磷素有效性之促進效果，並探討石灰質土壤中有效磷之最佳測定方法。

採取本省中、南部代表性石灰質土壤八種，分別加入 0、20及 300ppm p後，置於塑膠罐中，保持田間容水量狀態，以30°C定溫孵育，定期取出測定其有效磷及無機磷型態。同時將此八種土壤，置於溫室，分別加入300ppm p（均以 $Ca(H_2PO_4)\cdot H_2O$ 溶解後加入）後，連同其對照，保持田間容水量狀態五個月，進行磷聚積處理，處理過的土壤在溫室進行磷肥效應盆栽試驗。盆栽試驗分對照，加磷肥 20ppm p，及加泥炭0.8%三種，作物分別種植玉米及高粱，發芽後約一個月收割，記錄產量，分析其磷含量，計算磷吸收量。有效磷的測定則分別以 Olsen, Bray及Modified Bray三種方法進行，結果摘要如下：

1. 本試驗中所用土壤有效性磷（Olsen p）含量在 9 至79ppm p之間，平均為 41ppm p，含量甚高，足見本省石灰質土壤（表土）中聚積的磷肥已甚可觀。
2. 在無機磷型態中，原土壤以H_2SO_4–P含量最高，NH_4F–P次之，NaOH–P最低，各型態所佔之百分率依次為69，19，及12%。
3. 磷肥施入土壤，充分混合，經保持田間容水量狀態五個月後，仍多以 NH_4F–P ，其次為 NaOH–P型態存在，甚少轉變為H_2SO_4–P者。
4. 土壤加磷後的經時變化測定顯示經加磷 300ppm p 六十天後，有效磷的變化即漸趨平穩，且在本省鈣質土壤中，磷肥施用量在20～300ppm p之間時，約為施用4ppm p，可提高土壤Olsen p 1ppm。
5. Olsen, Modified Bray及Bray三種方法測得的磷均能有效代表土壤中可被作物吸收的磷，但以前二法略優，又測值之重現性則以Modified Bray法最佳，Olsen法居次，而以 Bray法最差。
6. 溫室磷肥效應試驗結果顯示，土壤有效磷含量雖高，玉米、高粱仍能因施磷肥而增產，足見石灰質土壤中磷肥的重要性，而施用0.8%的泥炭效果更超過磷肥。

石灰質土壤因 pH 較高（7.3—8.5）[18]，且含多量（2－3%至60—70%）石灰物質如 $CaCO_3$, $MgCO_3$, 或$CaMg(CO_3)_2$等[4]，易與施入土壤中的磷肥作用形成溶解度甚低的磷鈣化合物如DCPD (dicalcium phosphate dihydrate $CaHPO_4$ $2H_2O$(, DCP, OCP (octacalcium phosphate $Ca_8H_2(PO_4)_6\cdot 5H_2O$) 或TCP (tricalcium phosphate) 等[17,18,20]，且隨作用時間的延長，更進而形成溶解度更低的 HA (hydroxyapatite) ，最後成為一種幾乎不溶於酸的磷灰石 (apatite)[9,20] 。

1.本計畫承農委會資助，報告第一作者受國科會獎助，謹此致謝。

2.臺灣省農業試驗所農化系研究員、助理及約僱技術員。

石灰質土壤中磷溶解度低的另一原因係由於$CaCO_3$的存在，$CaCO_3$與磷—鈣化合物中鈣的同離子效應，使磷鈣化合物的溶解度更降低，此等磷鈣化合物也有以carbonate-apatite形態存在者，$CaCO_3$含量愈多，磷溶解度愈小[20]。

由於磷肥在石灰質土壤中形成此等難溶的化合物，使作物不易吸收，故石灰質土壤中的磷肥問題，一向極受重視，而對此方面的研究也較多[5,7,9,13,14,21,24,25]。

本省石灰質土壤農田經長期集約耕作，施用的磷肥必有甚多聚積於土壤中者，雖磷肥在石灰質土壤中的最後產物為極難溶解的氫氧磷灰石（HA）或磷灰石，但達到此最後階段為時頗長，且因土壤不同而異[16]，則聚積於本省石灰質土壤中有效磷的含量，其存在的型態，及旱作對磷肥需要的情形等，均為需要明瞭的問題。又施於石灰質土壤中磷肥有效性的經時變化及如何提高此等聚積於土壤中磷肥的有效性，也為值得探討的問題。石灰質土壤中有效磷的測定方法，也為值得探討者，本研究中以三種有效磷測定法作比較，以期選出一較佳的測定方法。

材料與方法

一、土壤：

共用土壤八種，分別採自本省中、南部石灰質土壤地區農田表土（0—15cm），選擇標準為 pH7.3以上，質地均屬中質地，有效磷含量包括中，低及高之範圍，其採取地點及所屬土類列於表1。

表1. 試驗用土壤之採取地點及所屬土類

Table 1. Sampling locations and soil groups of the experimental soils

土壤	採取地點	所屬土類	土系
1	臺南縣善化鎮　溪美	砂頁岩新冲積土（石灰性）	An（岸內系）
2	臺南縣麻豆鎮　大山	砂頁岩新冲積土（石灰性）	An（岸內系）
3	嘉義縣蒜頭鄉	砂頁岩新冲積土（石灰性）	An（岸內系）
4	彰化縣員林鎮　大明村	粘板岩老冲積土（石灰性）	Eh（二林系）
5	彰化縣大村鄉　橋頭村	粘板岩老冲積土（石灰性）	Eh（二林系）
6	嘉義縣義竹鄉	砂頁岩新冲積土（石灰性）	An（岸內系）
7	彰化縣員林鎮　埔心	粘板岩老冲積土（石灰性）	Eh（二林系）
8	彰化縣員林鎮　大明村	粘板岩老冲積土（石灰性）	Eh（二林系）

二、土壤性質分析：

1. 一般性質：包括土壤pH（土：水＝1：1），有機質，陽離子交換能量（pH 7.0, 1N NH_4OAC），交換性 Ca, Mg, K，有效性鉀（Mehlich法），活性鐵（Asami & Kumada氏法）及機械分析等。
2. $CaCO_3$含量測定：採酸中和法（Acid-Neutralization method）[6]。
3. 有效磷：共用三種方法測定，即：

(1) Olsen法[6]：以pH8.5, 0.5M $NaHCO_3$抽出，土壤與抽出液的比為1：20。

(2) BrayP-1法[6]：以pH3.5, 0.025N HCl-0.03N NH_4F 抽出，土壤與抽出液的比為1：10，還原劑用L-ascorbic acid。

(3) Bray P-1修正法[1]：抽出液與前項同，但土壤與抽出液的比改為1：50，其他方法同(2)。

4. 無機磷型態測定：採修正的 Chang & Jackson氏法[23]，唯各型態磷抽出後改以L-ascorbic acid法比色測定，本試驗中僅測定NH_4F, NaOH及H_2SO_4抽出部分。

三、有效磷及無機磷型態經時變化測定：

為明瞭磷肥加入土壤後，其有效性及無機磷型態的變化情形，將定量土壤(100g)置於有蓋塑膠罐內，磷肥加入量分0、20及 300ppmP三等級，以 10,000ppm之$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ 溶液加入，磷肥加入後，使罐內之土壤保持田間容水量狀態，不足之水以去礦水加入，置於30°C之保溫箱內，定期取出測定其有效磷及不同型態之無機磷含量。為使土壤與加入之磷肥混合均勻，於加入磷肥一日後，將塑膠罐置於40°C之烘箱，開啓罐蓋，使土壤回復風乾狀態，再行磨碎混勻，除取樣作施肥24小時後之有效磷等測定外，其餘土壤重行加水至 FieldCapacity 狀態，再行保溫孵育。此後定期測定時，僅取出足夠測定之土壤量，于以風乾（40°C），其他土壤則繼續保溫（30°C）孵育。

四、磷聚積處理：

每種土壤各盛8盆（每盆13公斤）置於溫室，其中4盆為對照，不加磷肥，另4盆各加300ppm P，以（$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ 溶解後加入，其後即保持田間容水量狀態。各土壤自加水至處理完畢共經150日。

五、溫室磷肥效應試驗：

前項經磷聚積處理過的土壤共16種（8土壤×2處理）進行溫室盆栽試驗，每種土壤再分三處理即：

P_0：僅施N, K肥各60及40ppm。

P：除N, K外，加施磷肥20ppm。

Peat：除N, K外，加施Peat 0.8%，相當於20t/ha。

各處理重複三次，共16×3×3＝144盆，每盆用土2kg，依逢機區集法排列，作物先後種植玉米及高粱（玉米收割後另換新土種植高粱），均為發芽後約一個月即行收割。

六、植物分析：

作物收割後，以75—80°C烘乾，秤取其重量，並磨碎經乾灰化後分析其磷含量，以計算磷吸收量。

結果與討論

一、供試土壤性質與有效磷含量（表2）：

1. 土壤一般性質：pH範圍在7.5至8.0之間，$CaCO_3$含量則在 1.95 至4.11%之間，CEC在7.69至11.30之間，有機質含量在 1.36—5.58%之間，有三個土壤含量在3%以上，在本省已屬有機質含量高者，質地則均屬中質地之坋質壤土。

2. 有效磷含量：表2顯示三種方法測值中，以Olsen氏及修正的Bray氏法測值較接近也

較高，前者範圍在9至89ppm間；後者在12至101ppm間，平均則後者高於前者。據美國研究資料[6,7,24]，土壤OlsenP在10ppm以上已屬含磷量高者，施磷肥已多無效果，而本試驗所用土壤中僅一個含量為9ppm，其他均在10ppm以上，有效磷含量應均屬高者。又方氏等[1]對甘蔗所定Modified Bray P臨界濃度為26ppm P，表2顯示八土壤中，恰有一半在26ppm以下，Bray P則除6號土外，其他均在20ppm以下。

二、磷肥在石灰質土壤中有效性的經時變化：

為明瞭本省石灰質土壤中加入不同量的磷肥後有效性的變化情形，也為探尋石灰質土壤中磷肥換算指數，或Griftin & Hanna[11]所謂的"Fertilizer equivalent"即施用若干磷肥，始可提高土壤中有效磷一單位數值（如提高含量1ppm P）以三種不同量磷肥（即0、20及300ppm P）加入八種供試土壤中，測定其有效磷含量的經時變化。

表2. 土　壤　性　質

Table 2. Soil prorerties of the experimental soils

Sbil NO.	pH	O.M. %	CEC me/100	$CaCO_3$ %	Free Fe_2O_3 %	Available P Olsen (ppm)	Available P Bray (ppm)	Available P Modi. Bray (ppm)	Ex. & Soluble Ca (me/100)	Ex. & Soluble Mg (me/100)	Ex. & Soluble K (me/100)	Me-hilch K ppm	% Sand	% Clay	% Silt	Tex-ture
1	7.8	2.01	11.20	2.93	1.99	9	0.5	12	12.44	2.63	0.289	100	12.7	24.0	63.2	SiL
2	8.0	1.65	7.83	4.11	1.22	11	3	18	20.45	1.84	0.118	38	13.7	16.0	70.2	SiL
3	7.8	1.87	7.98	1.95	1.09	13	4	20	9.40	1.77	0.166	63	20.1	12.4	67.4	SiL
4	7.6	3.75	9.22	3.96	1.69	39	9	25	27.64	2.39	0.275	77	10.7	26.2	63.0	SiL
5	7.6	5.58	11.30	3.38	1.99	52	9	40	26.50	3.04	0.220	65	11.3	24.2	64.4	SiL
6	7.5	1.36	7.69	3.14	1.40	55	21	95	16.69	2.88	0.389	142	22.7	15.6	61.6	SiL
7	7.6	2.93	8.28	2.30	1.74	69	13	102	9.40	1.80	0.176	61	10.5	27.6	61.8	SiL
8	7.6	3.40	8.28	2.88	1.22	79	13	101	14.22	1.49	0.163	40	22.7	21.2	56.0	SiL
Range	7.5-8.0	1.36-5.58	7.69-11.30	1.95-4.11	1.09-1.99	9-79	0.5-21	12-102	9.40-27.64	1.49-3.04	0.118-0.389	38-142	10.5-22.7	12.4-27.6	56.0-70.2	
Mean	7.15	2.82	8.97	3.08	1.54	41	9	52	17.09	2.23	0.225	73	15.6	20.9	63.5	

圖1為本試驗中所用八種土壤加磷後有效磷的經時變化曲線。各土壤中變化最大的處理均為加300ppm P者，且均在加入後的前十天中降低最快，至60天後即漸趨平穩。在60天時各土壤因施用磷肥300ppm P而增加的有效磷範圍在53至102ppm P之間，為原施用量的18—34%，八土壤平均為24%。

各土壤加20ppm P的處理中有效磷的變化較平穩，至60天時各土壤有效磷含量增加的範圍在1—8ppm之間，增加量為原施用量的5—40%，八土壤平均為26%。

由此結果知在鈣質土壤中，磷肥施用量在20—300ppm P之間時，約為施用4ppm P，可提高土壤Olsen P 1ppm，作者過去曾以本省一般土壤作過類似試驗[3]，其結果為平均施用3ppm P，可提高Bray P 1ppm，不同結果應即顯示石灰質土壤之磷肥換算指數較高，但究係由於石灰質土壤中含鈣較多，磷肥施入後，形成的DCPD及DCP較多，

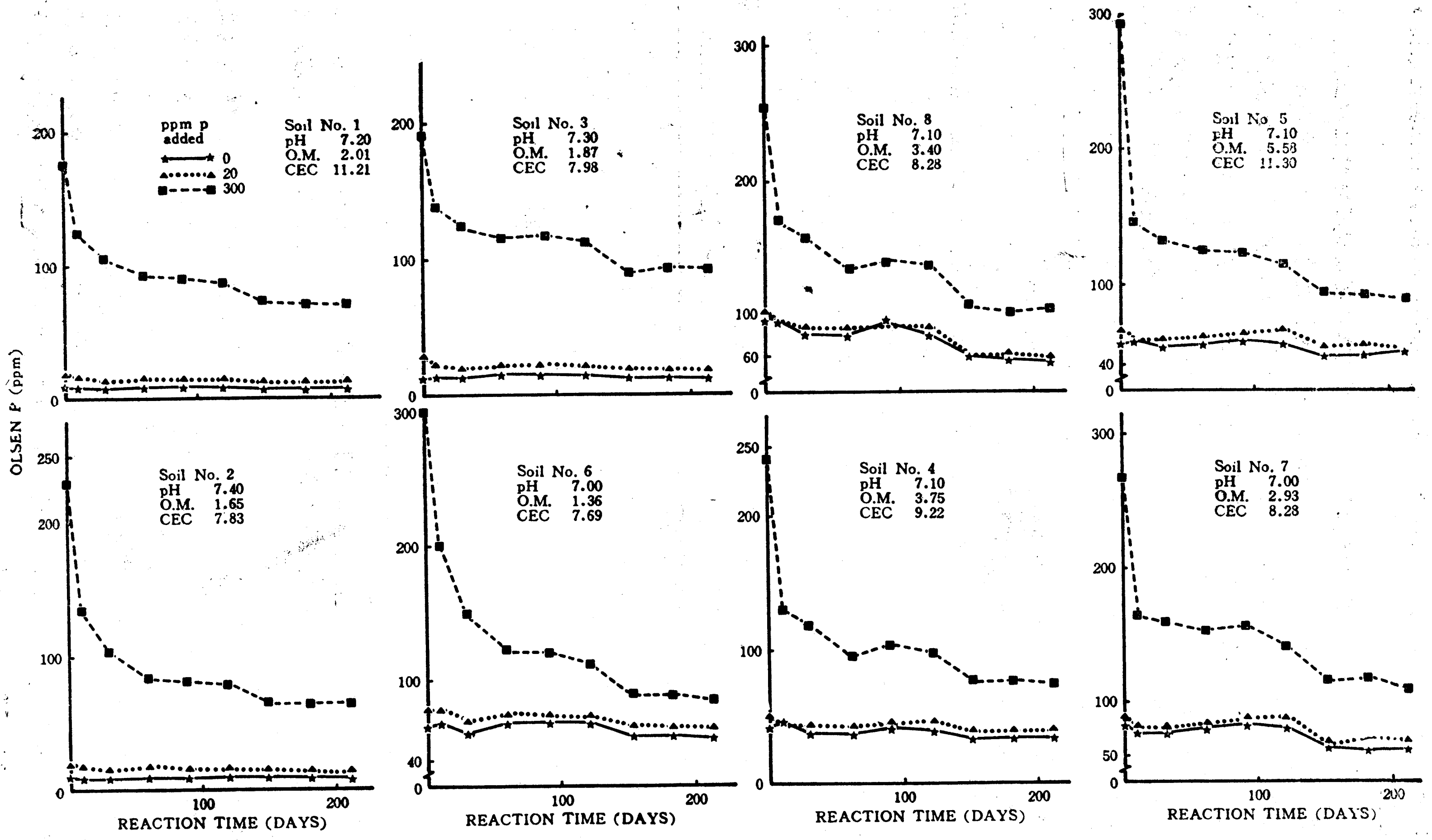

圖1. 土壤中施磷後有效磷的經時變化

Fig. 1. AvailaleP (Olsen P) values at different periods after phosphorus additions in the laboratory.

而此等化合物較一般土壤中形成的Al、Fe與磷的化合物難被抽出，抑係其他原因，有待繼續試驗探討。

又圖1顯示八土壤中，未加磷及加20ppm P處理之有效磷經時變化以土號1、2及3三含有效磷原低的土壤變化較少，其他五土壤則有較大的起伏，其原因有待探討。

磷肥加入土壤後與土壤的作用曾有不少研究[9,15]，其變化通常均為開始的數小時（或天）內很快速，然後即隨時間趨於緩和。起初的急速作用被認為係土壤礦物表面對磷的吸着（True p sorption），其後的緩慢作用則有兩種解釋：其一為隨作用時間的延長，不同的結晶磷化合物逐漸形成，或者非結晶的化合物轉變為結晶形態而使其溶解度減低；其二為被吸着的磷浸入多孔固體內部使土壤表面有更多吸着磷的位置。磷與土壤的作用達於平衡所需時間因土壤種類不同，所含礦物不同，及溫度、水分不同而各異[18,19,20]。有的試驗資料顯示[16]在五年或甚至50至60年後仍未完全平衡。

三、磷肥在石灰質土壤中無機型態的經時變化：

1. 磷肥施用前土壤中無機磷型態分佈：表3為各土壤無機磷型態原含量，各土壤所含之H_2SO_4-P（即Ca-P）均顯著高於NH_4F-P（Al-P）及NaOH-P（Fe-P）含量，如以八土壤平均計，則H_2SO_4-P含量佔三型態磷全量的69%，較過去以本省一般土壤測定結果[3] H_2SO_4-P 量在施肥前佔三型態磷的44%約高一半。按石灰質土壤中，除含有$CaCO_3$外，並含多量的交換性Ca，故土壤中的磷多以不同型態的Ca-P存在[20]。

表3. 磷肥施用前土壤中無機型態磷(P ppm)分佈

Table 3. Inorganic P fractions of the experimentaf soils before P addition

Soil No. / P fractions	1	2	3	4	5	6	7	8	Range	Mean
NH_4F-P	32	76	47	155	123	202	277	245	32— 277	145
NaOH-P	33	14	39	58	93	60	187	244	14— 244	91
H_2SO_4-P	424	402	298	620	407	509	851	699	298— 851	526
Total	489	492	384	833	623	771	1,315	1,188	384—1,318	

NH_4F-P及NaOH-P之含量在土號1、3及8三土壤中極為接近，其他五土壤則NH_4F-P均高於NaOH-P。但含NH_4F-P最高的土號6、7及8三土壤其有效壤含量也為八土壤中最高者。

2. 磷肥施用後土壤中無機磷型態分布及經時變化：為明瞭磷肥施於石灰質土壤後其無機磷型態的變化情形，將前項測定有效磷經時變化的定溫孵育土壤樣本，在加磷1、90及180日時分別測定其NH_4F-P, NaOH-P及H_2SO_4-P，結果如圖2及3。

此二圖顯示施用300ppm P的處理各土壤中均以NH_4F-P 增加最多，NaOH-P的增加則在土號1、3、5及8四土壤中較明顯，而2號土壤中幾乎無增加。施磷肥20ppm P處理中此二型態磷增加的趨勢與300ppm P者相似，僅增加的量極少。H_2SO_4-P在施用磷肥後的變化不多。

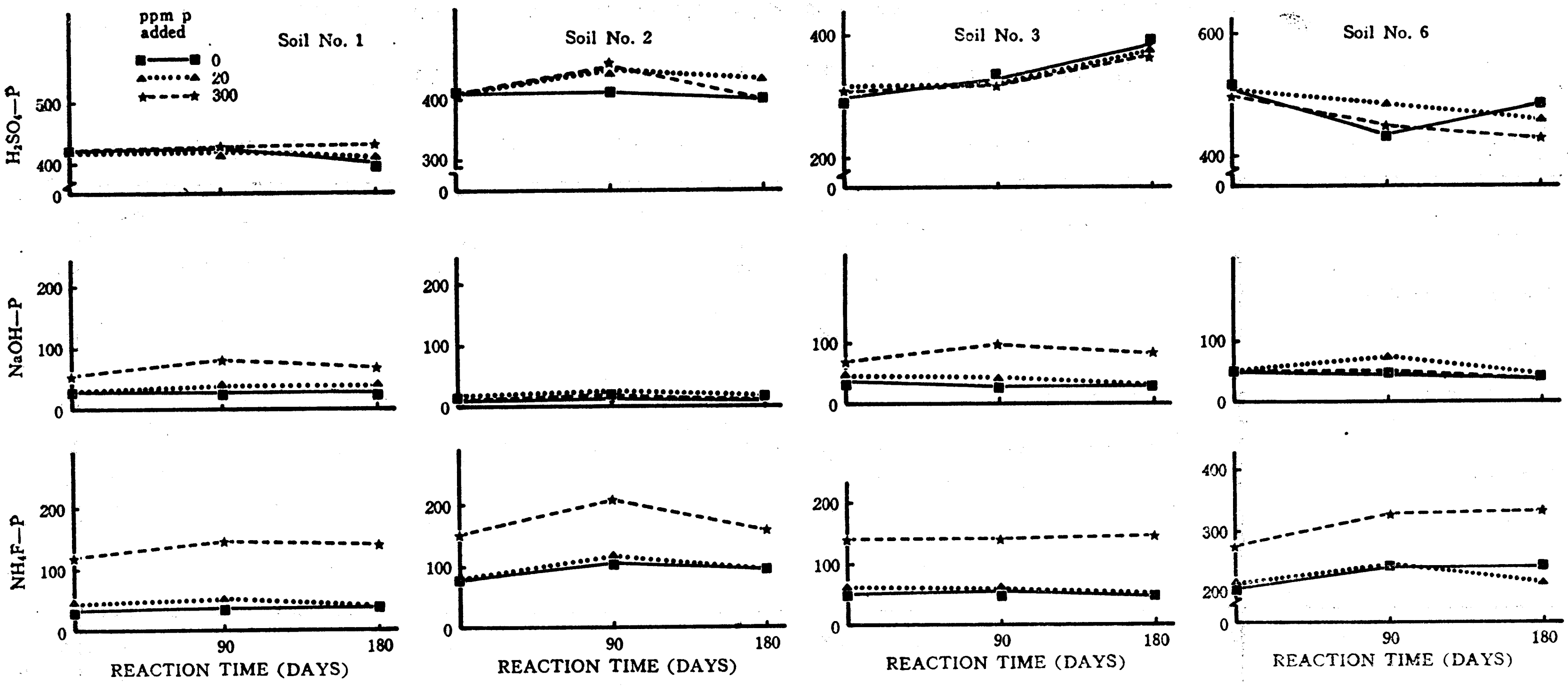

圖2. 土 壤 施 磷 後 無 機 磷 型 態 的 經 時 變 化

Fig. 2. Inorganic P fractions at differnet periods after phosphorus additions in tbe laboratory

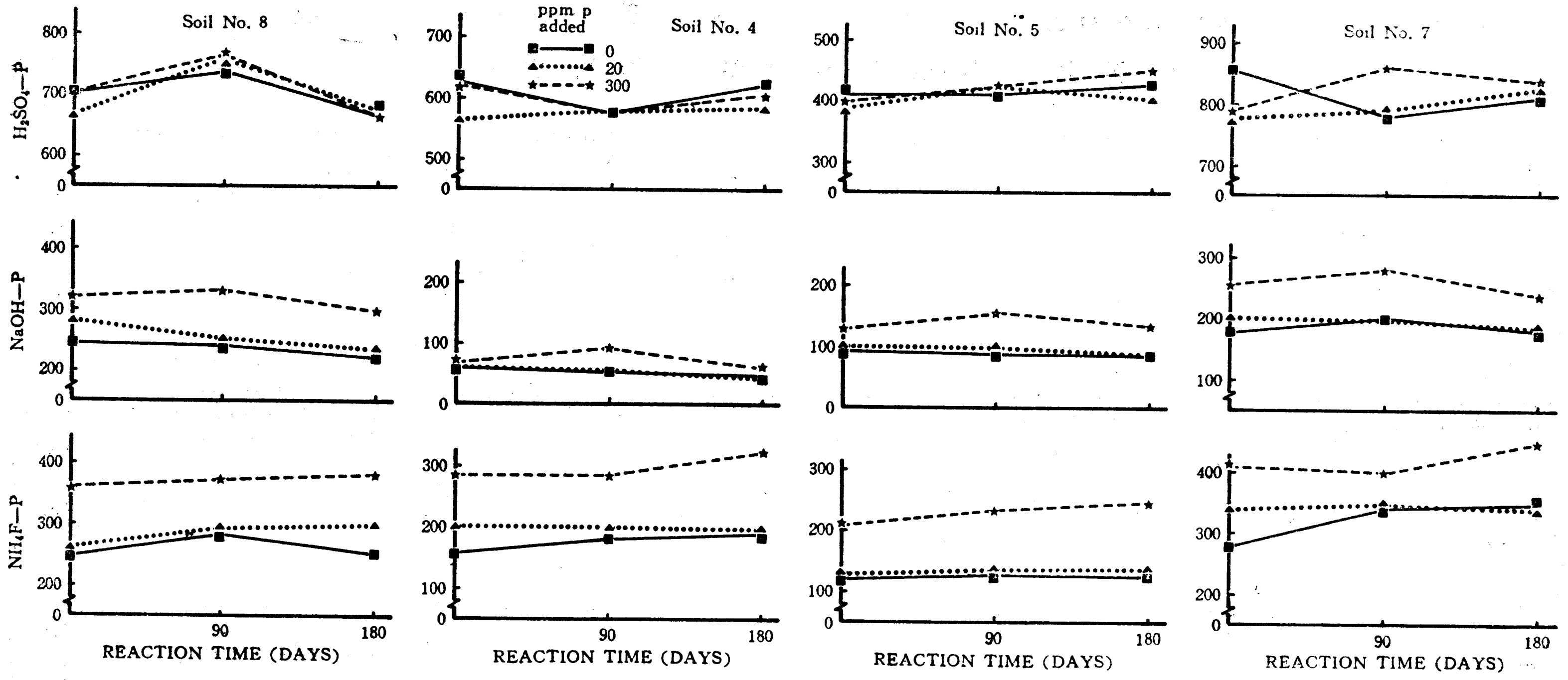

圖3. 土壤施磷後無機磷型態的經時變化

Fig. 3. Inorganic P fractions at different periods after phosphorus additions in the laboratory

各型態磷在施用後至180日間的變化均不多。此項結果顯示在石灰質土壤中施用的磷肥也與其他土壤中一樣，係大部分先以 NH_4F–P ，其次以 NaOH–P 型態存在。至施肥半年後，仍極少轉變為 H_2SO_4–P 型態者。

按磷肥施入土壤後，遇水逐漸溶解。在其顆粒附近形成各種不同磷化合物，磷肥中成分係以MCP (monocalcium phosphate) 為主，由於MCP本身含多量 Ca^{2+}，足以使溶解而出的磷一半形成溶解度較小的磷鈣化合物如DCPD (dicalcium phosphate dihydrate) 及DCP (dicalcium phosphate)，在酸性土壤中，另一半的磷即會形成Fe或Al的化合物；而在鈣質土壤中，由於壤肥溶解處的強酸性 (pH約在1.01至1.48間) 使土壤中的鈣迅即變為溶解性的 Ca^{2+} 而與絕大部份的磷結合成為 DCPD 及DCP [18]，當然同時也有Al–P及Fe–P形成。Ryan [25] 謂在一些 Fe_2O_3 含量多的土壤中， Ca–P 可能不會成為主要磷型態。

本試驗中磷肥施用後直至半年時 H_2SO_4–P (即 Ca–P 部份) 仍無增加，而僅 NH_4F–P及NaOH–P部份增加似不合理。Syers [26] 指出在無機磷型態以修正的Chang & Jackson方法(即本試驗中所採用方法) 分析時，其 NH_4F 抽出部份即含很多DCPD。由此則本試驗中磷肥加入土壤後半年仍以NaOH–P (包括DCPD) 狀態或NaOH–P 狀態存在。由原土壤中無機磷型態的分佈以 NH_4F–P 所佔比例較大知施入之磷肥在較長時間後始逐漸由DCPD及DCP轉變為其他較難溶解的磷、鈣化合物。

由於上述原因故本報告中將 NH_4F 抽出部份的磷以 NH_4F–P而不以 Al–P 表示，而NaOH及 H_2SO_4 抽出部份也同樣以NaOH–P及 H_2SO–P表示。

四、溫室磷肥效應試驗：

1. 溫室磷肥聚積處理：為明瞭石灰質土壤中累積磷肥的有效性及其型態，除前述保溫孵育分析其有效磷及磷型態的經時變化外，同時將八種供試土壤分別加磷肥 300ppm P，並在溫室保持田間容水量狀態共五個月，然後令其風乾，供盆栽試驗用。

   此等經磷聚積處理五個月的土壤及各土壤的對照，其有效磷，不同型態磷含量及磷吸着係數列於表4。此表顯示施磷肥300ppm P五個月後土壤中增加者仍為 NH_4F–P及 NaOH–P, H_2SO_4–P 增加量極少。趨勢與經時變化測定結果相同 (磷吸着係數測定法與過去者 [3] 同)。

   又表4顯示八土壤中的六個均因施磷 300ppm 使其磷吸着係數顯著降低，僅4號及5號土壤降低較少，此二土壤的磷吸着係數原即為八土壤中最高者，加入 300ppm P後，兩土壤的磷吸着係數僅降低約30mg P_2O_5/100g ，(其原吸着係數分別為735及846mg P_2O_5/100g Soil)。表1之土壤性質顯示此二土壤中 $CaCO_3$ 及Clay 含量雖非各土壤中最高者，但其交換性及水溶性鈣含量則居八土壤之首，足見土壤磷吸着受土壤交換性鈣的影響最大。

2. 作物磷肥效應：本試驗所用八種土壤經溫室磷聚積處理後連同其對照成為十六種，各分不加磷肥，加磷肥 (20 ppm P) 及加泥炭 (0.8%) 等三處理，進行盆栽試驗兩次，種植作物分別為玉米及高粱，其收量，無磷區收量百分率列於表5。

   由表5資料16個土壤Olsen P含量平均為84ppmP，但無磷區玉米平均收量為91.8%；高粱則僅87.1%。圖4及5分別為無磷區玉米、高粱收量百分率與 Olsen P的相

表4. 經溫室磷聚積處理後對照及加磷處理土壤中有效磷、無機磷型態及磷吸着係數的比較

Table 4. Available P, inorganic Pfractions and P sorption indices ofthe experimental soils after P enrichment treatment

P forms / Treat. / Soil No.	Olsan P		Bray P		Modified Bray P		NH_4F-P		NaOH-P		H_2SO_4-P		P sorption mg P_2O_5/100g	
	P_0	P	P_0	P	P_0	P	P_0	P	P_0	P	P_0	P	P_0	P
	ppm													
1	9	52	0.5	30	12	131	33	178	34	83	430	451	413	323
2	11	103	3	34	18	113	79	207	20	24	445	453	423	371
3	13	55	4	47	20	131	47	202	44	95	328	346	415	344
4	39	125	2	9	25	70	238	335	58	84	585	638	735	703
5	52	150	9	15	40	104	128	302	91	156	412	446	846	815
6	55	184	21	64	95	197	118	212	61	66	456	508	495	387
7	69	164	13	44	102	207	465	561	201	243	816	846	455	396
8	79	181	13	36	101	204	356	519	268	392	704	768	573	455
Range	9-79	52-184	0.5-21	2-64	12-102	70-207	33-465	178-561	20-268	24-392	328-816	346-846	413-846	323-815
Mean	41	127	9	34	52	145	183	315	97	143	522	557	540	478

關關係及玉米、高粱磷吸收量與Modified Bray P的關係，圖中黑點係經溫室加磷處理過的土壤，白點則為未加磷的對照。二圖顯示有效磷 (Olsen或Modified Bray P) 與無磷區玉米、高粱收量百分率及其磷吸收量的相關關係均達1%顯著平準，無論磷肥係由五個月前的磷聚積處理加入（黑點）或過去加入者（白點）。

圖4顯示兩種作物需磷的土壤有效磷臨界濃度遠高於一般的 10—15ppm P [7,24]。雖然土壤有效磷的臨界濃度應由進一步的田間試驗訂定，但由此可見石灰質土壤中磷肥對旱作的重要性。

3. 泥炭施用效果：表5顯示泥炭在多數土壤中效果均超過磷肥，如以16土壤平均計，則無泥炭區收量百分率 (NK/NK+Peat×100%) 玉米為86.2%，高粱為 83.7%，較磷肥效果更好。

本試驗中所用泥炭曾以Olsen法則定，其含磷量為480ppm，以每盆2kg土壤加16g Peat計，由Peat加入之磷約8mg P，為盆栽試驗中磷肥處理之⅕，但其效果遠高於磷肥。

有機物能促進作物對磷的吸收，其原因為有機物分解時產生的有機酸(尤以 Citrate, Oxalate及tartrate三種最有效）與土壤中的Ca, Fe，及Al等結合而使一些原來溶解度低的磷化合物較易溶解 [8,27]，Abbott等 [5] 在鈣質土壤中施用 Manure，發現作物含磷量增加，土壤有效磷也因之提高，證實 Manure確為極有效的磷素供給源，他們認為有機物能促進土壤微生物的活動，使磷與土壤中的有機成分結合，此種結合形態作物較易吸收，Lippert的試驗 [19] 也顯示在鈣質土壤中， Manure所含磷較磷肥更

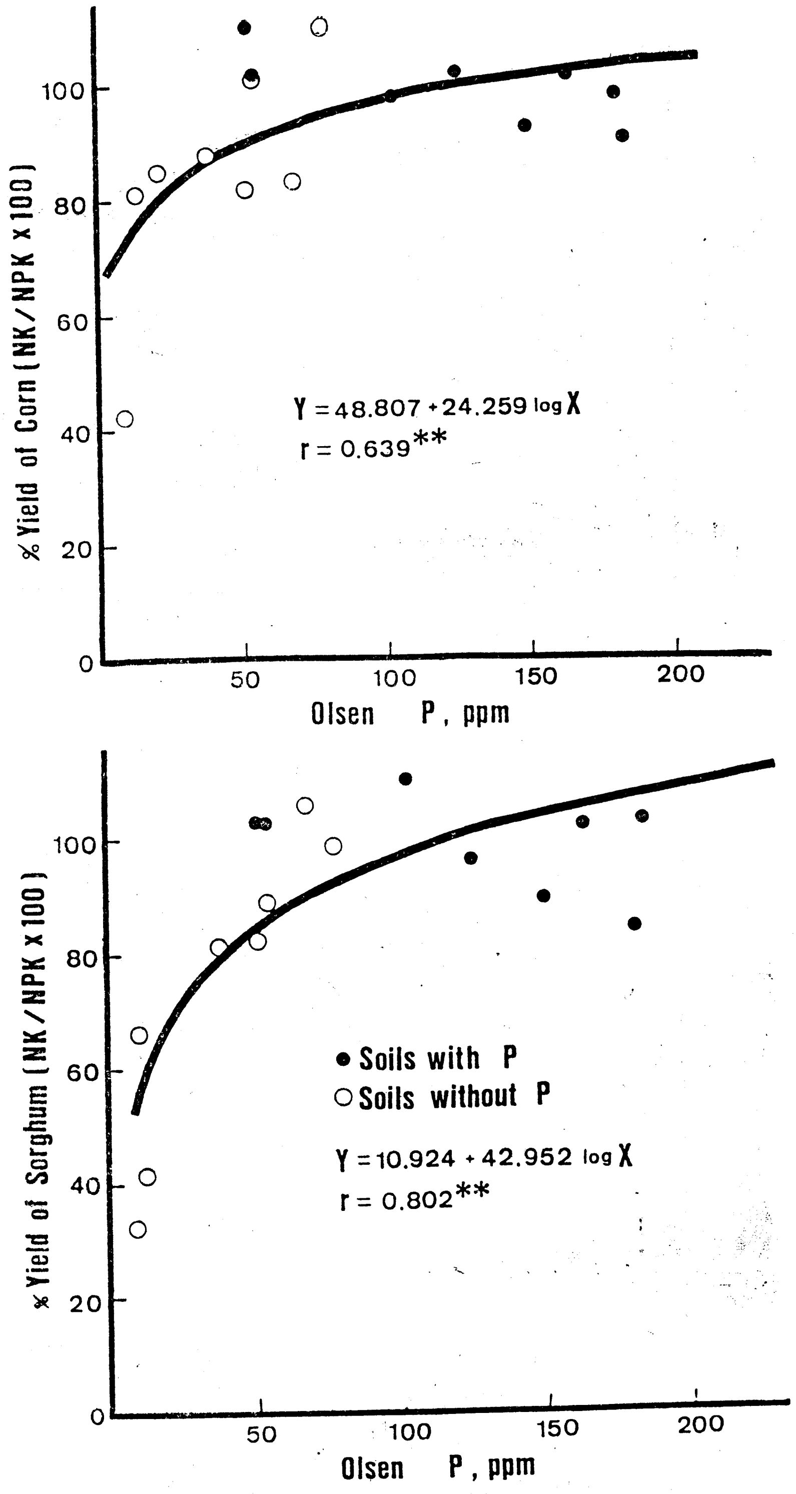

圖4. 無磷區玉米、粱收量與Olsen磷的相關關係

Fig. 4. Relationship between Olsen P and relativeyield of corn and sorghum

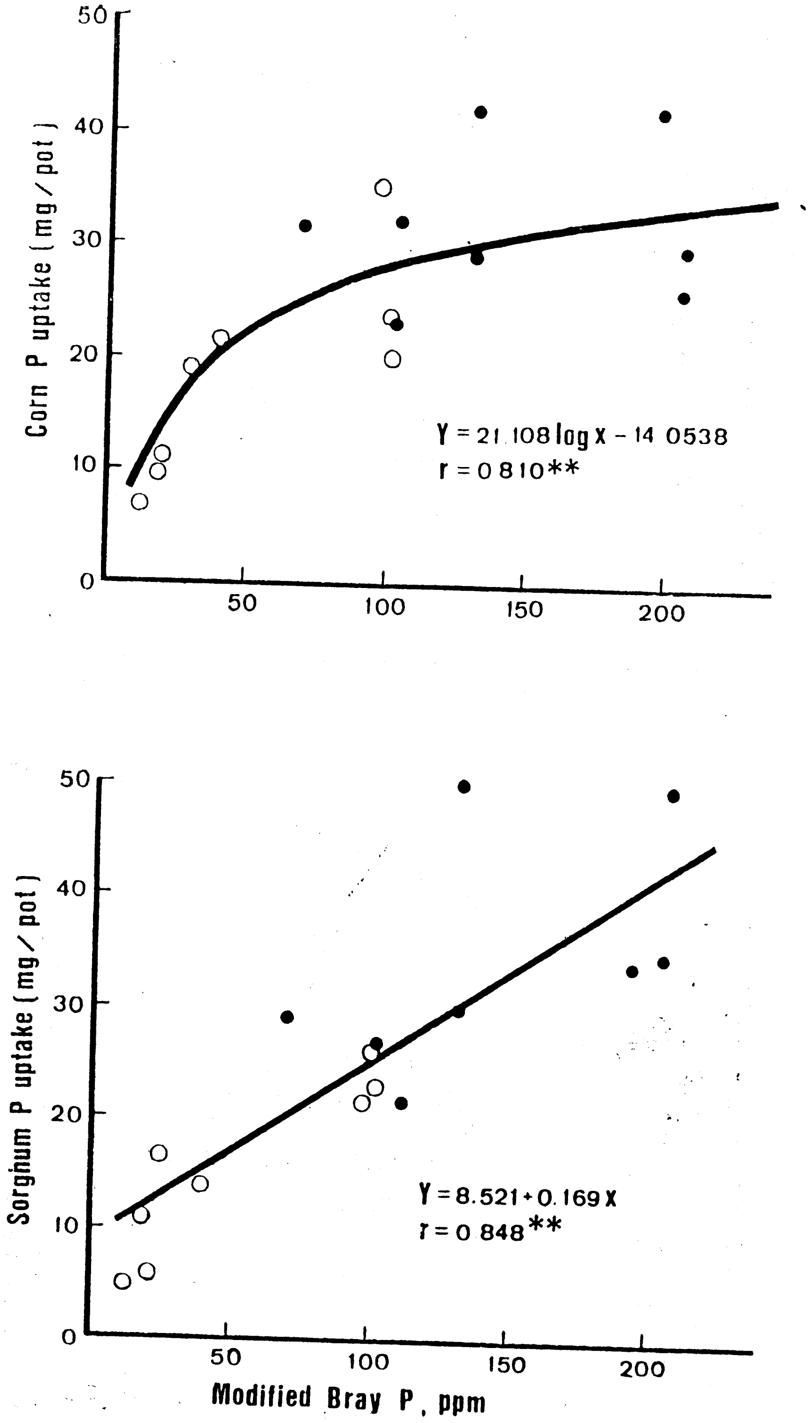

圖5. 作物磷吸收量與修正白雷氏法有效磷的相關關係

Fig. 5. Relationship between Modified Bray P and plant P uptaue

有效。

作者過去曾於蔗肥盆栽試驗中加相同的泥炭，而用量為 0.2及0.4%，均對旱作（玉米、高粱）產量無影響，現將用量提高為 0.8 %始有效果。有機肥料的施用量，似也應作更深入的探討。

六、石灰質土壤有效磷測定方法比較：

為探討石灰質土壤中有效磷的較佳測定方法，本試驗中土壤有效磷曾以三種方法測定。表 6 為各有效磷測定法間及各測定法與無機磷型態間的關係，此表顯示 Olsen 氏法與Bray氏法間的關係遠遜於其與修正Bray氏法者，又Olsen氏法與 NH_4F–P 關係最密切，其次為NaOH–P，再次為H_2SO_4–P，修正Bray氏法與Olsen氏法相近，而 Bray氏法則與三種型態磷的關係均不顯著。

表6. 不同有效磷測定法及其與無機磷型態間的相關關係

Table 6. Correlation coefficients between soil available P values determined by different extraction methods and inorganic P fraction values

	Bray P	Modified Bray P	NH_4F-P	NaOH-P	H_2O_4-P
Olsen-P	0.631**	0.768**	0.713**	0.574*	0.520*
Bray-P		0.887**	0.329	0.232	0.124
Modified Bray P			0.656**	0.598*	0.474

*Significant at 5% level; **Significant at 1 % level

表 7 為玉米、高粱無磷區收量百分率，磷吸收量與三種有效磷測值關係的比較。三種有效磷與兩種作物磷肥效應的曲線關係均已達 1 %顯著程度，且彼此相差不

表7. 玉米、高粱無磷區收量百分率 (NK/NPK×100)，磷吸收量與不同有效磷測值的關係

Table 7. Correlation coefficients for the relationships between % yield, P uptake of corn, sorghum and the available P values determined by 3 different extraction methody

		Olsen P	Bray P	Modified Bray P	Log Olsen P	Log Bray P	Log Mod. Bray P
% yield of	Corn	0.426	0.454	0.556*	0.639**	0.765**	0.727**
	Sorghum	0.563*	0.614*	0.671**	0.802**	0.821**	0.845**
P uptake of	Corn	0.615*	0.691**	0.704**	0.748**	0.792**	0.810**
	Sorghum	0.659**	0.704**	0.847**	0.728**	0.776**	0.852**

多。作物對磷的吸收量則三種方法中以Modified Bray 法最優。又經以本試驗中所用土壤以此三種方法重複測定十次的結果（表8），發現以 Modified Bray 法重現性最好，其次為Olsen法，而以Bray法最差。

Modified Bray 法對石灰質土壤中有效磷的測定雖好，但其臨界濃度僅有王氏等[1]對甘蔗所訂之26ppm P，對其他作物究竟如何，應有進一步之試驗探討。

表8. 不同測定法所得有效磷測值及差異係數

Table 8. Range, mean values and coefficients of variation for phosphorus of the experimental soils as determined by three different phosphorus extraction methods

Soil No.	Olsen P			Bray P			Modified Bray P		
	Range (ppm)	Mean (ppm)	C. V. %	Range (ppm)	Mean (ppm)	C. V. %	Range (ppm)	Mean (ppm)	C. V. %
1	6—12	9	17.92	0.3—0.7	0.5	28.20	10— 12	11	5.21
2	9—14	11	15.07	2—4	3	15.71	17— 19	18	0.04
3	11—15	13	11.59	3—5	4	18.94	19— 21	20	3.33
4	34—47	39	10.80	8—12	9	16.84	22— 27	25	6.98
5	49—56	52	6.63	7—13	9	18.14	39— 42	40	2.28
6	50—57	55	4.85	16—28	21	18.44	91—101	95	2.96
7	63—74	69	6.72	12—19	15	13.44	97—106	102	2.90
8	74—86	79	5.43	10—17	13	14.14	95—105	100	3.49
Average		41	9.88		9	17.98		52	3.89

參考文獻

1. 方英傑、王傳釗。1977。蔗田土壤有效磷素化學萃取法之比較研究臺灣糖業研究所研業報76：29—51
2. 林家棻。張愛華。曾肇清。1970。土壤中不同形態磷含量與作物對於磷肥效應之關係中華農學會報新69：19—32
3. 李子純。1983。磷素肥料在土壤中的變化聚積及其被旱作利用之研究中華農業研究32（2）：172—184
4. 郭魁士。1974。土壤學中國書局印行
5. Abbott, J. L., and T. C. Tucker 1973. Persistence of manur phosphorus availability in calcareous soil SSSAP 37：60—63.
6. Black, C. A. 1965. Methods of soil analysis, Part 2.
7. Bowman, R. A., S. R. Olsen, and F. S. Watnabe. 1978. Greenhouse evaluation of residual phosphate by four phosphorus methods in neutral

and calcareous soils. SSSAP 42 : 451—454.

8. Drake, M. 1965. Soil chemistry and plant nutrition, Chapter 10 in 'Chemistry of the soil', 2nd Ed. American chemical society monograph series. pp. 430—431.

9. Fixen, P. E., A. E. Ludwick, and S. R. Olsen. 1983. Phosphorus and potassium fertilization of irrigated alfalfa on calcareous soils; II . Soil phosphorus solubility relationships. SSSAJ 47 : 112—117.

10. Gisken, M., J. Hagin, and P. Kafkafi. 1972. Crop response to phosphorus fertilization and to resid ual phosphate. II, Evalnation of residual phosphorus "availability" by chemical and plant tests in a greenhouse. Agron. J. 64 : 591—593.

11. Griffin, G. F., and W. J. Hanna. 1967. Phosphorus fixation and profitable fertilization: I. Fixation in New Jersey soils. Soil Sci. 103 : 202—208.

12. Hagin, J., M, Gisken, and P. Kafkafi. 1972. Crop response to phosphorus fertilization and to residual phosphate levels. II. greenhouse experiments. Agron. J. 64 : 593—597.

13. Hannapel, R. J., W. H. Fuller, S. Basmas and T. S. Bullock. 1964. Phosphorus movement in a calcareous soil: II soil microbial activity and organic phosphorus movement. Soil Sci. 97 : 421—427.

14. Hooker, M. L., G. A. Peterson, D. H. Sander, and L. A. Daigger. 1980. Phosphate fractions in calcareous soils as altered by time and amounts of added phosphate. SSSAJ. 44 : 269—277.

15. Ibrahim, H. S. and P. F. Pratt. 1982. Effects of application and time on phosphorus sorption by soils. SSSAJ. 46 : 926—928.

16. Larson, S., D. Gunary, and C. D. Sutton. 1965. The rate of immobilization of applied phosphates in relation to soil properties. J. Soil Sci. 16 : 141—148.

17. Lindsay, et al. 1962. Identification of reaction products from phosphate fertilizers in soils. SSSAP. 26 : 446—452.

18. Lindsay, W. L. 1979. Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons, a Wiley interscience publication.

19. Lippert, R. M. 1984. The rate of depletion of available residual phosphorus in relation to soil properties. pH. D. dessertation in soil Science, Univ of Calif. at Riverside.

20. Olsen, S. R. 1953. Inorganic phosphorus in alkaline and calcareous soils. Chapter 4 in 'Soil and fertilizer phosphorus in crop nutrition' Edited by W. H. Pierre and A. G. Norman.

21. Olsen, S. R., F. S. Watanabe, and R. A. Bowman. 1983. Evaluation of fertilizer phosphate residues by plant uptake and extractable phosphorus . SSSAJ. 47 : 952—958.
22. Peck, T. R., L. T. Kurtz, and H. L. S. Tandon. 1971. Changes in Bray P-1 soil phosphorus test values resulting from applications of phosphorus fertilizer. SSSAP 35 : 595—598.
23. Peterson, G. W., and R. N. Vorey. 1966. A modified Chang & Jackson procedure for routine fractionation of inorganic soil phosphates. SSSAP 30 : 363—365.
24. Read, d. W. L., E. D. Spratt, L. D. Bailey, F. G. Warder, andW. S. Ferguson. 1973. Residual value of phosphatic fertilizer on chernozemic soils. Can. J. Soil Sci. 53 : 389—398.
25. Ryan, J., H. M. Hasan, M. Baasiri, and H. S. Tabbara. 1985. Availability & transformation of applied phosphorus in calcareous Lebanese soils. SSSAJ. 49 : 1215—20.
26. Syers, I. K., G. W. Smillie, and J. D. H. Williams. 1972. Calciu m fluoride formation during extraction of calcareous soils with fluoride. I. Implication to inorganic phosphorus fractionation schemes. SSSAP. 36 : 20—24.
27. Tisdale, S. L., W. L. Nelson. 1967. Soil fertility & fertilizers. 2nd. Ed. The Macmillan Co., N. Y.

The Availability and Transformation of Phosphorus Fertilizer in Calcareous Soils of Taiwan[1]

Tze-Shun Lee, Hwai-Gwo Wu and Kuei-Nuan Chen[2]

Summary

Eight calcareous soils ranged from high to low in available P content were collected from central and southern Taiwan for this study. The changes of phosphorus availability as well as its inorganic forms were followed in the laboratory for 200 days when 0, 20, and 300pp m P were added in these soils. A P

1. Contribution No. 1292 from the Taiwan Agricultural Research Institute.
2. Senior soil chemist, assistant, and droject assistant, respectively, Department of Agricultural Chemistry, TARI, Wufeng, TaichungHsien, Taiwan, 41301 ROC.

enrichment treatment was carried out in the greenhouse simultaneously. 300ppm P as monocalcium phosphate were applied in each of these eight soils and kept in field capacity for 5 months. The soils along with their check were then used in a phosphorus response experi ment in the greenhouse Corn and sorghum were planted respectively and the plants were harvested one month after emergence. Dry matter yield and P uptake were recorded. Available P was extracted by three different methoods, i. e., Bray, Modified Bray, and Olsen.

The results are summarized as follows.

1. Olsen P ranged from 9 to 79 ppm P with an average of 41 ppm P in these eight soils. High available P indicated there is a high P reserve in our calcareous (surface) soils here in Taiwan.
2. The yield increase of corn andsorghum due to P application in these high P level soils revealed the imporlance of P fertilization in calcareous soils.
3. The inorganic P fractions of the soils before P enrichment were 69% in H_2SO_4–P, 19% in NH_4F–P, and 12% in NaOH–P
4. Five months after 300ppm P incorporation, the P was found mostly in the NH_4F–P fraction, followed by NaOH–P, no apparent change was found in the H_2SO_4–P fraction.
5. Available P decreased rapidly during the first 10 days after 300ppm P addition, leveled off after 60 days. As an average, to increase Olsen P 1ppm, 4ppm P should be added in these calcareous soils.
6. High correlations were found between % yield without P, P uptake of corn , sorghum, and P extracted by the three methods used in this study, but the precision of the determination was in decreasing order with Modified Bray, Olsen, and Bray method.
7. The yield response was more prominent when 0.8% peat was applied than phosphate fertilization.